

## METHOD FOR SELECTIVELY SPREADING PARTICULATES AND STRUCTURE SELECTIVELY SPREAD WITH PARTICULATES

Patent Number: JP2001051280

Publication date: 2001-02-23

Inventor(s): TAUCHI TOSHIYUKI; KAWASHIMA JUNJI

Applicant(s): UBE NITTO KASEI CO LTD

Requested Patent: JP2001051280

Application Number: JP19990227466 19990811

Priority Number(s):

IPC Classification: G02F1/1339

EC Classification:

Equivalents:

### Abstract

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To selectively efficiently spread particulates in a desired region on a substrate by applying a selective hydrophilic treatment onto the surface of a substrate, having a hydrophobic surface and then sticking particulates only on the part subjected to the hydrophilic treatment.

**SOLUTION:** A selective hydrophilic treatment is applied onto the surface of a substrate having a hydrophobic surface, and then an aqueous particulates dispersion is brought into contact with the surface of the substrate to stick the aqueous particulates dispersion to only the part subjected to the hydrophilic treatment. As the substrate having hydrophobic surface, any substrate having a hydrophobic surface may be used and there is no special limitation. For example, polyester such as polyethylene terephthalate and polyethylene naphthalate are exemplified. First, the selective hydrophilic treatment is applied to a disired region on the surface of the substrate to prepare the substrate having hydrophilic parts and hydrophobic parts on its surface. Next, the aqueous particulates dispersion is brought into contact with the surface of the substrate to cause the aqueous particulates dispersion to stick only to the part subjected to the hydrophilic treatment. Then, the parts is dried to stick the particulates to only the part subjected to the hydrophilic treatment.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-51280

(P2001-51280A)

(43)公開日 平成13年2月23日(2001.2.23)

(51)IntCL'

G 02 F 1/1339

識別記号

500

F I

G 02 F 1/1339

テ-マ-ト(参考)

500 2H089

審査請求 未請求 請求項の数13 OL (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平11-227466

(22)出願日 平成11年8月11日(1999.8.11)

(71)出願人 000120010

宇部日東化成株式会社

東京都中央区東日本橋1丁目1番7号

(72)発明者 田内 敏之

岐阜県岐阜市薮田西2丁目1番1号 宇部  
日東化成株式会社内

(72)発明者 川島 淳二

岐阜県岐阜市薮田西2丁目1番1号 宇部  
日東化成株式会社内

(74)代理人 100080850

弁理士 中村 静男

Fターム(参考) 2H089 HA15 JA07 LA19 MA01X

MA15X NA01 QA12 QA16

TA01

(54)【発明の名称】 微粒子の選択的散布方法および微粒子を選択的に散布した構造体

(57)【要約】

【課題】 基板上の所望領域に微粒子を選択的に散布する方法および液晶用スペーサ粒子の定点散布方法を提供する。

【解決手段】 疎水性表面を有する基板表面に選択的な親水化処理を施したのち、該基板表面に微粒子分散水性液を接触させて、親水化処理部分のみに上記微粒子分散水性液を付着させ、次いで乾燥処理する微粒子の選択的散布方法、および上記方法において、微粒子として、液晶用スペーサ粒子を用いる液晶用スペーサ粒子の定点散布方法である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 疎水性表面を有する基板表面に選択的な親水化処理を施したのち、該基板表面に微粒子分散水性液を接触させて、親水化処理部分のみに上記微粒子分散水性液を付着させ、次いで乾燥処理することを特徴とする微粒子の選択的散布方法。

【請求項 2】 基板における親水化処理部分と微粒子分散用水性溶媒との接触角が 50° 以下で、非親水化処理部分と上記水性溶媒との接触角が 55° 以上であり、かつ親水化処理部分と非親水化処理部分の該接触角の差が 10° 以上である請求項 1 に記載の微粒子の選択的散布方法。

【請求項 3】 表面に疎水性部分と親水性部分を有する基板と、その親水性部分に固着した微粒子とを含むことを特徴とする構造体。

【請求項 4】 疎水性表面を有する基板表面の所望領域に親水化処理を施したのち、該基板表面に液晶用スペーサ粒子分散水性液を接触させて、親水化処理部分のみに上記液晶用スペーサ粒子分散水性液を付着させ、次いで乾燥処理することを特徴とする液晶用スペーサ粒子の定点散布方法。

【請求項 5】 基板における親水化処理部分とスペーサ粒子分散用水性溶媒との接触角が 50° 以下で、非親水化処理部分と上記水性溶媒との接触角が 55° 以上であり、かつ親水化処理部分と非親水化処理部分の該接触角の差が 10° 以上である請求項 4 に記載の液晶用スペーサ粒子の定点散布方法。

【請求項 6】 液晶用スペーサ粒子がシリカ系粒子をコア粒子とするものである請求項 4 または 5 に記載の液晶用スペーサ粒子の定点散布方法。

【請求項 7】 画素部とブラックマトリックス部からなる疎水性表面を有する基板のブラックマトリックス部のみに親水化処理を施す請求項 4、5 または 6 に記載の液晶用スペーサ粒子の定点散布方法。

【請求項 8】 請求項 4 ないし 7 のいずれか 1 項に記載の方法により基板上に定点散布された液晶用スペーサ粒子を固着させてなる液晶表示装置。

【請求項 9】 微粒子分散用水性溶媒に対する接触角が 55° 以上で定義される非親水性基板上に、該微粒子分散用水性溶媒に対する接触角が 50° 以下かつ該非親水性基板との接触角の差が 10° 以上である親水化領域を有し、該親水化領域上に、粒径 0.1 ~ 2.0 μm、粒径の変動係数 (CV 値) 20.0 % 以下の微粒子が選択的に配置され、あるいは、必要に応じて固定化されていることを特徴とする基板。

【請求項 10】 微粒子分散用水性溶媒に対する接触角が 65° 以上で定義される非親水性基板上に、該微粒子分散用水性溶媒に対する接触角が 40° 以下かつ該非親水性基板との接触角の差が 30° 以上である親水化領域を有する請求項 9 に記載の基板。

【請求項 11】 微粒子分散用水性溶媒に対する接触角が 55° 以上で定義される非親水性基板上に、該微粒子分散用水性溶媒に対する接触角が 50° 以下かつ該非親水性基板との接触角の差が 10° 以上であり、帯状に並設された幅 1 ~ 100 μm、該帯状部間の間隔が 50 ~ 500 μm である格子状あるいは並設帯状に形成された親水化領域を有し、該親水化領域上に、平均粒径 0.1 ~ 2.0 μm、粒径の変動係数 (CV 値) 20.0 % 以下の微粒子が選択的に配置され、あるいは、必要に応じて固定化されている基板を用いたことを特徴とする液晶表示装置。

【請求項 12】 微粒子分散用水性溶媒に対する接触角が 65° 以上で定義される非親水性基板上に、該微粒子分散用水性溶媒に対する接触角が 40° 以下かつ該非親水性基板との接触角の差が 30° 以上である基板を用いた請求項 11 に記載の液晶表示装置。

【請求項 13】 基板上に配置され、あるいは必要に応じて固定化された微粒子が、粒径 1.0 ~ 15.0 μm、平均粒径の変動係数 (CV 値) 5.0 % 以下のものである請求項 11 又は 12 に記載の液晶表示装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、疎水性表面を有する基板に選択的な親水化処理を施し、その部分に微粒子を付着させる微粒子の選択的散布方法、基板表面の親水性部分のみに微粒子を固着させてなる構造体、上記方法による液晶スペーサ粒子の定点散布方法、微粒子が選択配置された基板およびその基板を用いた液晶表示装置、この方法により得られた液晶表示装置に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 基板表面の所望領域に、選択的に微粒子を固着させてなる構造体が種々知られているが、その中の一つとして液晶表示装置がある。この液晶表示装置は、近年、目ざましい発展を遂げ、時計、電卓、ノート型パソコンなどの小型の表示部をもつものだけではなく、ワードプロセッサー、デスクトップパソコン、テレビなどの大型の表示部をもつ機器の表示素子などとして利用されている。上記液晶表示装置は、一般に数多くの画素で構成されており、そして、各画素は、ブラックマトリックスと呼ばれる表示に関与しない部分で仕切られ、表示画素以外の領域の光漏れを防いで、コントラスト比を向上させている。

【0003】 液晶表示装置は、一般に配向層を形成した 2 枚の透明電極基板を、スペーサ粒子を介して所定の間隙になるように配向配置し、周辺をシールして液晶セルを形成し、その電極基板の間隙に液晶材料を挟持した構造を有している。該スペーサ粒子は電極基板間の間隙、すなわち液晶層の厚みを均一に保つための機能を有しており、液晶セルの周辺シール部および液晶セル内部（面

内、表示部分)に使用される。

【0004】このような液晶表示装置の液晶層の厚さを一定に保つための面内スペーサのうち、移動防止能を有するいわゆる固定型スペーサとしては、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂、あるいは光硬化性樹脂を被覆した球状の粒子が用いられ、通常基板上に均一に散布して使用される。しかしながら、均一散布の場合、画素上にもスペーサが存在するため、スペーサ自体あるいはその周囲から光が洩れ、コントラストが低下するという好ましくない事態を将来する。

【0005】したがって、これまで、ブラックマトリックス上にのみスペーサを形成または配置する技術が検討されてきた。例えば(1)パターン状の透明電極に直流電圧を印加し、スペーサ粒子を散布する方法(特開平11-7025号公報)、(2)配向膜上の表示画素とならない部分に樹脂膜を形成し、露出した配向膜に帯電処理を施したのち、スペーサ粒子を散布し、樹脂膜を硬化させることによって、樹脂膜上のスペーサ粒子を固定させ、その他の部分のスペーサ粒子を除去する方法(特開平11-14955号公報)、(3)光不透過性物質でバーニングされた光透過性基板上に光架橋性樹脂被覆スペーサ粒子を散布し、この散布面とは反対側から紫外線を照射したのち、未露光スペーサ粒子を加熱固定させると共に、露光スペーサ粒子を除去する方法(特開平6-289402号公報)などが開示されている。

【0006】しかしながら、上記(1)の方法においては、帯電量の制御や、粒子が凝集体から個々に分かれ際の帯電制御が困難であることなどから、画素上にもスペーサ粒子が一部散布され、ブラックマトリックス上のみにスペーサ粒子を選択的に固定させることが困難である上、それ専用の装置や散布領域への帯電が必要であり、製造コストが高くつくのを免れない。また、(2)の方法においては、工程数が多く、かつ幅および高さがかなりの精度で制御された樹脂膜を形成する必要があり、操作がやっかいであるなどの欠点を有している。一方、(3)の方法においては、スペーサ粒子の背面露光が困難である上、画素部分に紫外線を照射するため、配向膜などに悪影響を及ぼすおそれがある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、基板上の所望領域に、微粒子を選択的に効率よく散布する方法、基板表面の所望領域に簡単な手段で微粒子が固定されてなる製造コストの低い構造体、基板上の所望領域に、液晶用スペーサ粒子を選択的に効率よく散布する液晶用スペーサ粒子の定点散布方法、この定点散布方法を用いて得られた液晶表示装置および微粒子が選択的に配置された基板を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、疎水性表面を

有する基板表面に、選択的な親水化処理を施したのち、その親水化処理部のみに所望の微粒子を付着させることにより、そして、構造体および液晶表示装置を得る場合には、さらに該微粒子を基板に固定させることにより、その目的を達成しうることを見出、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち、本発明は、(1)疎水性表面を有する基板表面に選択的な親水化処理を施したのち、該基板表面に微粒子分散水性液を接触させて、親水化処理

10 部分のみに上記微粒子分散水性液を付着させ、次いで乾燥処理することを特徴とする微粒子の選択的散布方法、

(2)表面に疎水性部分と親水性部分を有する基板と、その親水性部分に固定した微粒子とを含むことを特徴とする構造体、(3)疎水性表面を有する基板表面の所望領域に親水化処理を施したのち、該基板表面に液晶用スペーサ粒子分散水性液を接触させて、親水化処理部分のみに上記液晶用スペーサ粒子分散水性液を付着させ、次いで乾燥処理することを特徴とする液晶用スペーサ粒子の定点散布方法、(4)上記(3)の方法により基板上

20 に定点散布された液晶用スペーサ粒子を固定させてなる液晶表示装置、

【0010】(5)微粒子分散用水性溶媒に対する接觸角が55°以上で定義される非親水性基板上に、該微粒子分散用水性溶媒に対する接觸角が50°以下かつ該非親水性基板との接觸角の差が10°以上である親水化領域を有し、該親水化領域上に、粒径0.1~20μm、粒径の変動係数(CV値)20.0%以下の微粒子が選択的に配置され、あるいは、必要に応じて固定化されていることを特徴とする基板、および(6)微粒子分散用

30 水性溶媒に対する接觸角が55°以上で定義される非親水性基板上に、該微粒子分散用水性溶媒に対する接觸角が50°以下かつ該非親水性基板との接觸角の差が10°以上であり、帯状に並設された幅1~100μm、該帯状部間の間隔が50~500μmである格子状あるいは並設帯状に形成された親水化領域を有し、該親水化領域上に、平均粒径0.1~20μm、粒径の変動係数(CV値)20.0%以下の微粒子が選択的に配置され、あるいは、必要に応じて固定化されている基板を用いたことを特徴とする液晶表示装置、を提供するものである。

【0011】

【発明の実施の形態】まず、本発明の微粒子の選択的散布方法について説明する。この方法においては、基板として疎水性表面を有するものが用いられる。該基板としては、表面が疎水性を有するものであればよく、特に制限されず、最終的に得られる製品の用途などに応じて様々なものの中から適宜選択して用いることができる。このような基板としては、ポリエチレンテレフタートやポリエチレンナフタートなどのポリエスチル、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリス

チレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンサルファイド、アクリル系樹脂、ポリアミド、ポリイミド、フッ素樹脂などのプラスチックからなるフィルム、さらにはガラス基板、セラミックス基板、金属基板などの上に、上記プラスチックからなるコーティング層を有するものなどを挙げることができる。

【0012】本発明においては、まず、これらの疎水性表面を有する基板表面の所望領域に、選択的な親水化処理を施し、表面に疎水性部分と親水性部分とを有する基板を調製する。上記選択的な親水化処理方法としては特に制限はなく、従来公知の技術の中から、基板の種類などに応じて適宜選択して用いることができる。この親水化処理方法は乾式処理と湿式処理に大別することができ、乾式処理としては、例えば（1）コロナ放電処理やプラズマ放電処理などの放電処理、（2）火炎処理、（3）オゾン処理、（4）紫外線や放射線などによる電離活性線処理、（5）粗面化処理、（6）ポリマーブレンド処理などが挙げられる。一方、湿式処理としては、例えば（7）ポリマーコーティング処理、（8）化学薬品処理、（9）プライマー処理、（10）電着法、（11）グラフト共重合法などが挙げられる。

【0013】上記（1）の放電処理は、ポリエチレンフィルムやポリプロピレンフィルムなどのポリオレフィンフィルムの表面処理方法として、最も広く利用されている方法であって、コロナ放電処理は、例えば以下に示すようにして処理される。すなわち、高電圧発生機に接続した電極と、ポリエステルフィルム、ハイバロン、E P ラバーなどでカバーした金属ロールの間に0.5～0.6mm程度の間隔を設け、数百kC/Sの高周波で数千～数万Vの高電圧を印加して該間隔に高圧コロナを発生させ、この間隔に被処理基板を一定の速度で走行させることにより、該基板表面にコロナを生成したオゾンや酸化窒素が反応してカルボニル基などが生じて親水化する。

【0014】（2）の火炎処理は、一般にポリオレフィンフィルムやポリエステルフィルムの表面処理に用いられる方法であって、基板表面を特殊なバーナーを用いて火炎により高温処理する。この火炎処理により基板表面が酸化され、親水化する。（4）の電離活性線処理は、紫外線、遠紫外線、エキシマ光、i線、γ線などを基板表面に照射して親水化する方法であり、紫外線照射には、例えば高圧水銀ランプ、ヒュージョンHランプ、キセノンランプなどが用いられ、エキシマ光照射には、例えばArF、KrF、XeCl、XeFなどのエキシマランプやエキシマレーザが用いられる。

【0015】また、（5）の粗面化処理としては、代表的なものとしてサンドブラスト法を挙げることができ、（6）のポリマーブレンド処理としては、例えば異なる2種以上のポリマーをブレンドして、そのブレンド比に

よってプラスチック表面の濡れ性を制御する方法などを挙げることができる。

【0016】一方、（7）ポリマーコーティング処理は、基板の疎水性表面の所望領域に、親水性ポリマーを含む塗布液をコーティングする方法であり、（9）のプライマー処理は、このポリマーコーティング処理の1種である。（8）の化学薬品処理は、ポリオレフィンフィルム、ポリエステルフィルム、フッ素樹脂フィルムなどの表面処理方法として、よく用いられている方法であって、酸、アルカリ、溶剤、酸化剤などの各種化学薬品を用い、基板表面を凹凸化したり、あるいは酸化などで変質したりして親水化する。

【0017】（10）の電着法は、基板の疎水性表面の所望領域に、カチオン電着やアニオン電着などによって、親水性塗膜を設ける方法である。さらに、（11）のグラフト共重合法は、基板の疎水性表面の所望領域のプラスチックに、触媒の存在下または電離活性線の照射下にモノマーをグラフト共重合させ、親水化する方法である。

【0018】本発明の方法においては、疎水性表面を有する基板表面に、上記のようにして選択的な親水化処理を施したのち、この基板表面に微粒子分散水性液を接触させて、該親水化処理部分のみに、上記微粒子分散水性液を付着させ、次いで乾燥処理することにより、親水化処理部分のみに微粒子を付着させる。

【0019】この際、選択的に親水化処理が施された基板表面に、微粒子分散水性液を接触させる方法としては特に制限はなく、例えば（1）基板表面に微粒子分散水性液を塗布したのち、該分散水性液中の粒子が沈降しない内に、若しくは分散水性液が乾燥しない間に基板を傾ける方法、（2）基板を傾けた状態で微粒子分散水性液を塗布する方法、（3）微粒子分散水性液中に基板を浸漬し、つり上げたのち、ただちに基板を傾ける方法などを採用することができる。

【0020】これらの方によって、基板表面の親水化処理されていない疎水性部分では、微粒子分散水性液が基板上から除去されるが、親水化処理部分では微粒子分散水性液が残存する。したがって、これを乾燥処理することにより、親水化処理部分のみに粒子が付着し、残存するため、選択的に微粒子を散布することができる。また、除去された微粒子分散水性液は、回収することで、再度使用することができる。

【0021】本発明においては、基板における親水化処理部分と微粒子分散用水性溶媒との接触角が、好ましくは50°以下、より好ましくは30°以下で、非親水化処理部分と上記水性溶媒との接触角が、好ましくは55°以上、より好ましくは65°以上であり、かつ親水化処理部分と非親水化処理部分の該接触角の差が、好ましくは10°以上、より好ましくは30°以上であるのが、特に有利である。

【0022】本発明で用いる微粒子としては、分散用水性溶媒に対して濡れ性が良く、分散しうるものであればよく、特に制限はないが、表面が基板に対する固着性能をもつ微粒子が好適である。

【0023】微粒子分散水性液の調製方法としては特に制限はなく、例えば水単独又は水とアルコールなどの水混和性有機溶剤との混合液に、上記微粒子を加え、超音波分散器などを用いて均質に分散させることにより、微粒子分散水性液を調製することができる。

【0024】本発明の方法により、基板表面の親水化処理部分に付着した微粒子は、加熱などの方法によって基板に固着させることができる。このような方法により、表面に疎水性部分と親水性部分を有する基板と、その親水性部分に固着した微粒子とを含む本発明の構造体を得ることができる。

【0025】なお、疎水性表面を有する基板表面を選択的に親水化処理して、疎水性部分に疎水性微粒子を非親水性溶媒に分散して散布することや、親水性表面を有する基板表面を選択的に疎水化処理して、親水性部分もしくは疎水性部分に、上記と同様に選択的に各微粒子を散布することは可能である。しかしながら、後述の液晶表示装置の場合は、配向膜であるポリイミドが疎水性、スペーサ粒子散布液が水性分散液であり、かつ表示部分である画素上ではなく、非表示部分のブラックマトリックス上に各処理を施すことが表示性能低下を避ける上において好ましいことから、本方式を用いている。

【0026】この際、選択的に親水化処理を施したのち、この基板表面に微粒子分散水性液を接触させて、該親水化処理部分のみに、上記微粒子分散水性液を付着させ、次いで乾燥処理することにより、親水化処理部分のみに微粒子を付着させる。この際、選択的に親水化処理水性部分と親水性部分を有する基板と、その親水性部分に固着した微粒子とを含む本発明の構造体を得ることができる。

【0027】次に、本発明の液晶用スペーサ粒子の定点散布方法について説明する。この方法は、前述の微粒子の選択的散布方法において、疎水性表面を有する基板として、液晶表示素子用基板を用い、かつ微粒子として、液晶用スペーサ粒子を用いる以外は、実質的に前記方法と同じである。液晶表示素子用基板としては、通常ポリイミドなどからなる配向膜が設けられ、かつ画素部とブラックマトリックス部を有するものが用いられる。この場合、本発明においては、該ブラックマトリックス部のみに親水化処理を施す。この親水化処理としては、微細加工が可能で、特に基板の損傷を防止する点から、コロナ放電処理やプラズマ放電処理などの放電処理、紫外線や放射線などによる電離活性線処理のような非接触方式が有利である。

【0028】一方、液晶用スペーサ粒子としては、親水性の表面を有し、かつ基板に固定化可能な表面処理を施

した粒子が好ましく用いられる。このような液晶用スペーサ粒子としては、例えば、球状粒子からなるコア粒子と、その表面を被覆する熱可塑性樹脂層あるいは熱硬化性樹脂層とを有し、かつ該熱可塑性樹脂層あるいは熱硬化性樹脂層の表面に、好ましくはシランカップリング剤などからなる被覆層が設けられたものを挙げができる。

【0029】このスペーサ粒子におけるコア粒子は、粒度分布の変動係数(CV値)が5%以下、好ましくは2%

10 %以下のシリカ粒子またはポリオルガノシルセスキオキサン粒子などのシリカ系粒子が好適である。なお、CV値は、式

$$CV\text{ 値}(\%) = (\text{粒径の標準偏差}/\text{平均粒径}) \times 100$$

により求められる。

【0030】この液晶用スペーサ粒子の平均粒径は、通常0.5~30μm、好ましくは0.7~25μm、特に好ましくは1.0~15μmの範囲である。このような性状を有する液晶用スペーサ粒子は、公知の方法により容易に製造することができる。

20 【0031】本発明の定点散布方法により、基板上のブラックマトリックス部のみに付着したスペーサ粒子は、適当な温度で加熱処理することにより、該ブラックマトリックス部に固着させることができる。このような方法によって得られたブラックマトリックス部のみにスペーサ粒子を固着させた基板を用い、常法に従って、本発明の液晶表示装置を製造することができる。このようにして得られた液晶表示装置は、画素内からの光抜けがなく、高いコントラストを有している。

【0032】本発明はまた、前述の微粒子の選択的散布方法で得られた基板をも提供するものである。すなわち、本発明の基板は、微粒子分散用水性溶媒に対する接角が55°以上で定義される非親水性基板上に、該微粒子分散用水性溶媒に対する接角が50°以下かつ該非親水性基板との接角の差が10°以上ある親水化領域を有し、該親水化領域上に、平均粒径0.1~20μm、粒径の変動係数(CV値)20.0%以下の微粒子が選択的に配置され、あるいは、必要に応じて固定化されているものである。こ基板においては、特に微粒子分散用水性溶媒に対する接角が65°以上で定義される非親水性基板上に、該微粒子分散用水性溶媒に対する接角が40°以下かつ該非親水性基板との接角の差が30°以上ある親水化領域を有するものが好ましい。

【0033】このような本発明の基板は、液晶表示装置用としての用途以外に、屈折率や反射率等を部分的に変化させると効果的な用途、例えば反射板や導光板あるいは標識材料等が考えられ、その他選択配置させた後に塗料や樹脂等を塗布あるいは被覆し、部分的にその表面状態を変化させる場合等に有効に利用できる。

50 【0034】さらに、本発明は、下記の液晶表示装置を

も提供するものである。すなわち、この液晶表示装置は、微粒子分散用水性溶媒に対する接触角が $55^\circ$ 以上で定義される非親水性基板上に、該微粒子分散用水性溶媒に対する接触角が $50^\circ$ 以下かつ該非親水性基板との接触角の差が $10^\circ$ 以上であり、帯状に並設された幅 $1\sim100\mu\text{m}$ 、該帯状部間の間隔が $50\sim500\mu\text{m}$ である格子状あるいは並設帯状に形成された親水化領域を有し、該親水化領域上に、平均粒径 $0.1\sim20\mu\text{m}$ 、粒径の変動係数(CV値) $20.0\%$ 以下の微粒子が選択的に配置され、あるいは、必要に応じて固定化されている基板を用いたものである。そして、微粒子分散用水性溶媒に対する接触角が $65^\circ$ 以上で定義される非親水性基板上に、該微粒子分散用水性溶媒に対する接触角が $40^\circ$ 以下かつ該非親水性基板との接触角の差が $30^\circ$ 以上である基板を用いた液晶表示装置や、基板上に配置され、あるいは必要に応じて固定化された微粒子が、粒径 $1.0\sim15.0\mu\text{m}$ 、平均粒径の変動係数(CV値) $5.0\%$ 以下のものである液晶表示装置が好適である。

## 【0035】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

## 【0036】実施例1

基板として、 $200\text{mm}\times100\text{mm}$ サイズのポリエチレンテレフタレートフィルムを用い、その半分の領域を $150\text{mm}\times150\text{mm}$ のガラス板でマスクしたのち、酸素プラズマ表面処理装置(春日電機社製「コロジェット KJ-100」)にて、1分及び2分間酸素プラズマ処理を施した。

【0037】この処理後にイオン交換水との接触角を測定した結果、マスクにより酸素プラズマ処理がなされていない部分は $78^\circ$ であったのに対し、1分間酸素プラズマ処理した部分は $48^\circ$ 、2分間酸素プラズマ処理した部分は $36^\circ$ であり、酸素プラズマ処理により、親水化されていることが確認された。

【0038】次に、イオン交換水 $10\text{ml}$ リットルに未焼成の平均粒径 $6.5\mu\text{m}$ のシリカ微粒子 $0.5\text{g}$ を加え、超音波分散器にて15分間分散処理してシリカ微粒子分散水溶液を調製した。このシリカ微粒子分散水溶液を、先の酸素プラズマ処理後の基板を $45^\circ$ に傾けて塗布したのち、ただちに $90^\circ$ まで傾けて、余分のシリカ微粒子分散水溶液を除去した。

【0039】除去後の基板を光学顕微鏡にて観察すると、親水化処理を行った部分のみが、水との濡れ性がよく、基板上のその部分にシリカ微粒子分散水溶液が残存していた。その後、乾燥処理を行ったのち、基板を目視及び光学顕微鏡にて観察した結果、親水化処理した部分のみに、シリカ微粒子が残存していることが分かった。

## 【0040】実施例2

基板として、実施例1で用いたものと同じ $200\text{mm}\times100\text{mm}$ サイズのポリエチレンテレフタレートフィルムを用い、中央に $10\text{mm}$ 幅の直線ライン部分のみが露出するように2枚のガラス板で、該フィルムのその他の部分をマスクしたのち、コロナ放電処理装置(春日電機社製「AGI-020S」)にて、1秒×10回のコロナ放電処理を施した。

【0041】コロナ放電処理部分のイオン交換水との接触角を測定したところ、 $34^\circ$ であり、コロナ放電処理により親水化処理されていることが確認された。以下、実施例1と同様な操作を行い、シリカ微粒子の残存状況を観察した結果、親水化処理を行った部分のみに微粒子が残存していることが分かった。

## 【0042】実施例3

基板として、 $76\text{mm}\times26\text{mm}$ サイズの市販スライドガラスに、高純度ポリイミドワニス(日産化学社製「サンエバーSE-150」)を希釈液にて2倍重量に希釈したものを、スピンドルコーターにより $500\text{rpm}$ で5秒間、さらに $2500\text{rpm}$ で25秒間コートし、 $80^\circ\text{C}$ で15分間および $250^\circ\text{C}$ で60分間加熱処理したものを使いた。

【0043】この基板の中央に $10\text{mm}$ 幅の直線ライン部分のみが露出するように2枚のガラス板で、該フィルムのその他の部分をマスクしたのち、コロナ放電処理装置(前出)にて1秒×15回のコロナ放電処理を施した。この処理後にイオン交換水との接触角を測定したところ、マスクによりコロナ放電処理がなされていない部分は $68^\circ$ であったのに対し、コロナ放電処理部分は $27^\circ$ であり、コロナ放電処理により、親水化されていることが確認された。以下、実施例1と同様な操作を行い、シリカ微粒子の残存状況を観察した結果、親水化処理を行った部分のみに微粒子が残存していることが分かった。

## 【0044】実施例4

実施例3において、マスクとして、ガラス板の代わりにステンレス鋼板を用い、かつコロナ放電処理の代わりに、波長 $172\text{nm}$ の単一波長を照射するエキシマランプ(ウシオ電機社製「UE R20-172」)にて10分間エキシマ光を照射した以外は、実施例3と同様な操作を行った。

【0045】エキシマ光照射処理部分のイオン交換水との接触角を測定したところ、 $22^\circ$ であり、エキシマ光照射処理により親水化処理されていることが確認された。以下、実施例1と同様な操作を行い、シリカ微粒子の残存状況を観察した結果、親水化処理を行った部分のみに微粒子が残存していることが分かった。

## 【0046】実施例5

実施例4において、散布する微粒子として、未焼成のシリカ微粒子の代わりに、 $800^\circ\text{C}$ にて焼成したシリカ微

粒子の表面にポリスチレンを被覆し、さらにその上にビニル系シランカップリング剤からなる被覆層を設けた平均粒径4.1μm、CV値1.1%の粒子を用いた以外は、実施例4と同様な操作を行い、微粒子の残存状況を観察した結果、親水化処理を行った部分内のみに微粒子が残存していることが分かった。その後、基板を150°Cで2時間加熱処理したのち、基板に、吹き出し径3mmのエアーガンから窒素ガスを3kgf/mm<sup>2</sup>の初期圧力で吹き出し、粒子の吹き飛ばしを行った結果、スペーサ粒子が基板の選択的に散布された部分に固着されていることが確認された。

## 【0047】実施例6

実施例4と同様にして、エキシマ光照射処理した基板を用い、この基板を実施例1と同じシリカ微粒子分散水溶液に5秒間浸漬し、つり上げたのちすぐに基板を傾け、余分なシリカ微粒子分散水溶液を除去し、次いで乾燥処理した。実施例1と同様な操作を行い、シリカ微粒子の残存状況を観察した結果、親水化処理を行った部分内のみに微粒子が残存していることが分かった。

## 【0048】実施例7

実施例3に用いた基板を使用し、一方、マスクとして、ガラス上にマスク部が100μm、露光部が100μmのストライプ状のラインパターンを有するものを用い、このマスクを、上記基板上に載置し、波長172nmの単一波長を照射するエキシマランプ（ウシオ電機社製「UER20-172」）にて10分間エキシマ光を照射した。

【0049】次に、イオン交換水10ミリリットルに未焼成の平均粒径6.5μmのシリカ微粒子0.5gを加え、超音波分散器にて15分間分散処理してシリカ微粒子分散水溶液を調製した。このシリカ微粒子分散水溶液を、先のエキシマ光照射処理後の基板を45°に傾けて塗布したのち、ただちに90°まで傾けて、余分のシリカ微粒子分散水溶液を除去した。その後、乾燥処理を行ったのち、基板を目視及び光学顕微鏡にて観察した結果、親水化処理した部分内のみに、シリカ微粒子が残存していることが分かった。

## 【0050】実施例8

実施例7において、マスクとして、ガラス上にマスク部が250μm、露光部が30μmのストライプ状のラインパターンを有するものを用いた以外は、実施例7と同様な操作を行い、シリカ微粒子の残存状況を観察した結果、親水化処理を行った部分内のみに微粒子が残存していることが分かった。

## 【0051】実施例9

実施例7において、散布する微粒子として、実施例5で使用した微粒子を散布した以外は、実施例7と同様な操作を行い、微粒子の残存状況を観察した結果、親水化処理を行った部分内のみに微粒子が残存していることが分かった。その後、基板を150°Cで2時間加熱処理した

のち、この基板に、吹き出し径3mmのエアーガンから窒素ガスを3kgf/mm<sup>2</sup>の初期圧力で吹き出し、粒子の吹き飛ばしを行った結果、スペーサ粒子が基板の選択的に散布された部分に固着されていることが確認された。

## 【0052】実施例10

実施例9において、散布する微粒子として、ポリメチルシリセスキオキサン粒子を640°Cで2時間焼成してなる平均粒径6.0μm、CV値1%の単分散微粒子の表面に、熱可塑性樹脂（ポリスチレン）を被覆し、さらにその上にビニル系シランカップリング剤からなる被覆層を設けた平均粒径6.1μmのスペーサ粒子を用いた以外は、実施例9と同様な操作を行った。微粒子の残存状況の観察の結果、親水化処理を行った部分内のみに微粒子が残存していることが分かった。また粒子の吹き飛ばしを行った結果、スペーサ粒子が基板の選択的に散布された部分に固着されていることが確認された。

## 【0053】実施例11

公知の方法で作製されたカラーフィルタおよびブラックマトリックスを有する液晶表示素子用基板に対し、ラビング処理を行ったのち、実施例7と同様に接触マスクを介してエキシマ光照射処理を施し、ブラックマトリックス上ののみ親水化処理を行った。次に、実施例9と同様にしてスペーサ粒子を散布し、乾燥、加熱処理を行った。その結果、ブラックマトリックス上ののみにスペーサ粒子が散布され、固着されていることが分かった。

【0054】図1は、液晶表示素子用基板に対するスペーサ粒子散布後のイメージ図である。図1において、黒十字部分はブラックマトリックスであり、白丸はスペーサ粒子を示す。R、BおよびGはそれぞれ赤、青および緑の画素部（カラーフィルタ）である。図1より、ブラックマトリックス上ののみにスペーサ粒子が散布され、R、BおよびGの画素部にはスペーサ粒子が散布されていないことが明らかである。この基板をもう一枚の基板と貼り合わせ、常法に従い、液晶（ZLI-2293：メルク社製）を用い240°にツイストされたSTN液晶表示装置を作製したところ、画素内からの光抜けのない高コントラストの液晶表示装置が得られた。

## 【0055】

【発明の効果】本発明によれば、基板上の所望領域に微粒子を選択的に効率よく散布することができ、また、液晶表示素子用基板上のブラックマトリックス部のみに液晶用スペーサ粒子を効率よく散布することができる。これらの方針を用いることにより、基板表面の所望領域に簡単な手段で微粒子が固着されてなる製造コストの低い構造体、及び画素内からの光抜けがなく、高いコントラストを有する製造コストの低い液晶表示装置を得ることができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例11における液晶表示素子用基板に対す

るスペーサ粒子散布後のイメージ図である。

【図1】

